

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-110404

(43)Date of publication of application : 28.04.1997

(51)Int.Cl.

C01B 17/22
H01M 6/18

(21)Application number : 07-265349

(71)Applicant : FURUKAWA CO LTD

(22)Date of filing : 13.10.1995

(72)Inventor : YAMAMOTO KAZUTOMI
IKEDA NOBUHIKO
UEMATSU TOSHIKATSU

(54) PRODUCTION OF LITHIUM SULFIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable the control of a reaction, to accelerate the reaction and to obtain high purity lithium sulfide when lithium sulfide is produced by allowing metal lithium to react directly with sulfur vapor or hydrogen sulfide.

SOLUTION: Metal lithium is allowed to react with sulfur vapor or hydrogen sulfide in a low temp. region to form lithium sulfide on the metal lithium. Inert gas is substd. for the sulfur vapor or hydrogen sulfide to make the atmosphere inert, this inert atmosphere is heated and the unreacted metal lithium is melted in a high temp. region and allowed to diffuse and penetrate into the formed lithium sulfide. After cooling, the metal lithium is allowed to react again with sulfur vapor or hydrogen sulfide in a low temp. region to form lithium sulfide. This cycle is repeated until all the metal lithium is allowed to react.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-110404

(43)公開日 平成9年(1997)4月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 17/22			C 0 1 B 17/22	
H 0 1 M 6/18			H 0 1 M 6/18	A

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平7-265349	(71)出願人	000165974 古河機械金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22)出願日	平成7年(1995)10月13日	(72)発明者	山本 一富 東京都日野市旭が丘3-3-33 古河機械 金属株式会社日野研究所内
		(72)発明者	池田 信彦 東京都日野市旭が丘3-3-33 古河機械 金属株式会社日野研究所内
		(72)発明者	植松 敏勝 東京都日野市旭が丘3-3-33 古河機械 金属株式会社日野研究所内
		(74)代理人	弁理士 森 哲也 (外2名)

(54)【発明の名称】 硫化リチウムの製造方法

(57)【要約】

【課題】 金属リチウムと硫黄蒸気あるいは硫化水素との直接反応によって硫化リチウムを製造するとき、反応の制御を可能とし、反応を促進し、高純度の硫化リチウムを得る。

【解決手段】 まず低温域で金属リチウムと硫黄蒸気あるいは硫化水素とを反応させて金属リチウム上に硫化リチウムを生成させ、次に硫黄蒸気あるいは硫化水素を不活性ガスと置換して雰囲気の不活性にしてから加熱して、高温域で未反応の金属リチウムを溶融化して既に生成している硫化リチウムに拡散、浸透させた後、冷却して、再び低温域で金属リチウムと硫黄蒸気あるいは硫化水素とを反応させて硫化リチウムを生成させ、このサイクルを繰り返して金属リチウムを100%反応させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属リチウムと硫黄蒸気あるいは硫化水素とを反応させて硫化リチウムを製造する方法であって、まず低温域で金属リチウムと硫黄蒸気あるいは硫化水素とを反応させて金属リチウム上に硫化リチウムを生成させ、次に硫黄蒸気あるいは硫化水素を不活性ガスと置換して加熱し、高温域で未反応の金属リチウムを既に生成している硫化リチウムに拡散、浸透させた後冷却し、再び低温域で金属リチウムと硫黄蒸気あるいは硫化水素とを反応させて硫化リチウムを生成させる操作を繰り返すことを特徴とする硫化リチウムの製造方法。

【請求項2】 低温域が300℃以上、450℃以下、高温域が500℃以上、1100℃以下であることを特徴とする請求項1記載の硫化リチウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池用の固体電解質、潤滑剤や他の化学薬品用の中間原料として有用な硫化リチウムを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】硫化リチウムは、その潮解性のため天然鉱産物としては産出しない。硫化リチウムの従来の製造方法としては、次のようなものが知られている。

(1) 不活性ガス雰囲気あるいは真空下で硫酸リチウムを蔗糖、澱粉などの有機物で加熱還元する。

【0003】(2) 不活性ガス雰囲気あるいは真空下で硫酸リチウムをカーボンブラックや黒鉛粉末で加熱還元する。

(3) 硫化水素リチウムエタノール化物を水素気流中で加熱分解する。

(4) 金属リチウムと硫化水素や硫黄蒸気とを常圧や加圧下で加熱し直接反応させる。

【0004】なお、硫化水素は400℃から分解が始まり、1700℃で完全に分解する。従って、乾式での加熱反応の場合には、硫化水素はほとんどが単体硫黄として反応していると推測される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、(1)の硫酸リチウムを蔗糖、澱粉などの有機物で加熱還元する反応は、固体反応が主反応であると推定されることから、硫酸リチウムと蔗糖、澱粉などの有機物を均一に混合することが通常行われるが、加熱により蔗糖、澱粉などの有機物が分解する過程で融体が生成し、それに硫酸リチウムが部分的に溶解し、有機物が分解して生成する炭素と硫酸リチウムが分離、偏在する結果、硫酸リチウムの還元が完全に行われなかったり、あるいは還元を完全に行うために有機物が過剰に添加されるため遊離炭素が残ってしまうという欠点がある。

【0006】(2)の硫酸リチウムをカーボンブラック

や黒鉛粉末で加熱還元する反応も固体反応が主反応であると推定されるから、硫酸リチウムとカーボンブラックや黒鉛粉末を均一に混合、分散させることがこの反応の成否を左右する。しかし、硫酸リチウムは水溶性でかつ親水性であり、一方カーボンブラックや黒鉛粉末は親油性であることから、両者を均一に混合、分散させることは困難である。従って、この反応でも硫酸リチウムの還元が不十分であったり、遊離炭素が残存するという欠点がある。

10 【0007】(3)の硫化水素リチウムエタノール化物を水素気流中で加熱分解する方法では、純度の高い硫化リチウムを得ることができるが、硫化水素リチウムエタノール化物の製造方法およびその原料価格から硫化水素リチウムエタノール化物自体の価格が高価となるので製造コストが高む。また、加熱分解で生じるエタノールの処理が必要であるという短所がある。

20 【0008】(4)の金属リチウムと硫化水素や硫黄蒸気とを加熱し直接反応させる方法では、金属リチウムと硫化水素や硫黄蒸気との反応を高温で行うと、反応が激しすぎて制御できず、著しいときには爆発に近い現象を引き起こす。他方、低温で反応させると極端に反応速度が遅かったり、金属リチウム表面のみかその近傍しか反応しないという問題がある。金属リチウムを延伸して箔状にし表面積を大きく、厚さを薄くすることで硫化水素や硫黄蒸気との間の反応を促進し、金属リチウムを100%反応させる方法も提案されているが、金属リチウムを酸化させずに箔状にするコストは甚大である。

30 【0009】本発明は、反応の制御が容易で、金属リチウムを硫化水素や硫黄蒸気と高い効率で反応させることができ、高純度の硫化リチウムを得ることのできる硫化リチウムの製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の硫化リチウムを製造する方法では、まず低温域で金属リチウムと硫黄蒸気あるいは硫化水素とを反応させて金属リチウム上に硫化リチウムを生成させ、次に硫黄蒸気あるいは硫化水素を不活性ガスと置換して雰囲気を不活性にしてから加熱して系の温度を上げ、高温域で未反応の金属リチウムを既に生成している硫化リチウムに拡散、浸透させた後、冷却して系を低温にし、再び低温域で金属リチウムと硫黄蒸気あるいは硫化水素とを反応させて硫化リチウムを生成させる。必要ならこのサイクルを繰り返して硫化リチウムを100%反応させる。

40 【0011】こうすることにより、金属リチウムと硫黄蒸気あるいは硫化水素との間の反応を制御することが可能になり、高純度の硫化リチウムを得ることができる。反応の制御には、低温域は300℃以上、450℃以下とすることが望ましく、金属リチウムを硫化リチウムに拡散、浸透させるためには、高温域は500℃以上、1100℃以下であることが望ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】金属リチウムと硫黄蒸気あるいは硫化水素との間の反応は、金属リチウムの融点以上で開始する。そして、温度上昇とともに急速に反応速度が早まる。熔融状態のリチウムと硫黄は爆発的に反応し、反応速度を制御することができない。金属リチウムと硫黄蒸気あるいは硫化水素との間の反応は450°C以下で行うとこの反応を制御することが可能であり、300°Cより低温だと反応速度が遅くなるので、まず、金属リチウムと硫黄蒸気あるいは硫化水素との間の反応を、300°C以上、450°C以下の低温域で行う。この反応温度は350°C以上、400°C以下がより好ましい。

【0013】反応をこの温度域で行うと、金属リチウム上に生成する硫化リチウムが金属リチウムと硫黄蒸気あるいは硫化水素との接触を妨害するので、やがて反応が進まなくなる。しかし、この反応を促進するために450°C以上で反応を開始すると反応が急激で制御が不可能になる。そこで、最初の反応が停止あるいは遅速になったら系内の硫化水素や硫黄蒸気を窒素やアルゴンガスなどの不活性ガスで置換し、加熱を行って系の温度を上げ、500°C以上、1100°C以下の高温域で未反応の金属リチウムを溶融化して既に生成している硫化リチウムの中や表面に拡散、浸透させる。このときの温度は1100°Cを越えると硫化リチウムに耐える材質がなくなること、エネルギーコストの割に効果が著しく低下することなどの理由により、1100°C以下とするが、900°C以上、1000°C以下がより好ましい。

【0014】拡散、浸透後は冷却して系を300°C以上、450°C以下の低温域とし、再び硫化水素や硫黄蒸気を系内に流すことにより、硫化リチウム中あるいは表面に拡散、浸透している金属リチウムと硫黄蒸気あるいは硫化水素とを反応させて硫化リチウムを生成させる。1回の操作で全量の金属リチウムが反応しない場合には、このサイクルを繰り返す。

【0015】金属リチウムと硫黄蒸気あるいは硫化水素とを低温で一定時間反応させてから、その後緩慢に温度を連続的に上昇させ未反応金属リチウムを、生成した硫化リチウム中あるいは表面に拡散、浸透させつつ硫黄蒸気や硫化水素と反応させる方法では、温度上昇が緩慢であれば未反応金属リチウムの拡散、浸透が不十分で反応は促進されず、逆に温度上昇が急激であれば爆発的な反応が惹起される。

【0016】

【実施例】

〔実施例1〕ケイ化モリブデン発熱体を使用した電気加熱の横型管状炉に炉心管として内径50mmの石英管を入れ、純度99.9%の金属リチウム10gを装填して電気炉の均熱ゾーンに入れた後、炉心管の両端をガス導入と排出用のガラス管を差し込んだゴム栓で封じ、炉心管内をアルゴンガスで十分に置換してから、アルゴンガスを流しつつ昇温を開始し、温度が400°Cに達したらガスを硫化水素に切換え、温度を400°Cに維持して硫化水素ガスを100ml/分で3時間流し続けた。

【0017】次に、炉心管内をアルゴンガスで十分に置換してから、アルゴンガスを流しつつ昇温を開始し、温度が1000°Cに達してからガスを流しつつ温度を1000°Cで0.5時間維持した後に、加熱を停止して冷却を行い、温度が400°Cになったらその温度を維持してアルゴンガスから硫化水素ガスに切換え、硫化水素ガスを100ml/分で3時間流し続けた。

【0018】結果を表1に示す。

〔実施例2〕実施例1の操作後、再度、炉心管内をアルゴンガスで十分に置換してから、アルゴンガスを流しつつ昇温を開始し、温度が1000°Cに達してからガスを流しつつ温度を1000°Cで0.5時間維持した後に、加熱を停止して冷却を行い、温度が400°Cになったらその温度を維持してアルゴンガスから硫化水素ガスに切換え、硫化水素ガスを100ml/分で3時間流し続ける操作を繰り返した。

【0019】結果を表1に示す。

〔比較例1〕実施例1と同様の装置、原料を使用し、前半は実施例1と同様に炉心管内をアルゴンガスで十分に置換してから、アルゴンガスを流しつつ昇温を開始し、温度が400°Cに達したらガスを硫化水素に切換え、温度を400°Cに維持して硫化水素ガスを100ml/分で3時間流し続けた。

【0020】その後、温度を2°C/分で上昇させて1000°Cまで加熱し、1時間保持してからガスをアルゴンガスに切換えて冷却を行った。結果を表1に示す。

〔比較例2〕実施例1と同様の装置、原料を使用し、実施例1と同様に炉心管内をアルゴンガスで十分に置換してから、アルゴンガスを流しつつ昇温を開始し、温度が400°Cに達したらガスを硫化水素に切換え、温度を400°Cに維持して硫化水素ガスを100ml/分で24時間流し続けた。1000°Cまでの加熱は行わなかった。

【0021】結果を表1に示す。

【0022】

【表1】

	温度履歴 °C	外観	金属リチウム残留率 %
実施例 1	400-1000-400	表面純白	5
実施例 2	400-1000-400 -1000-400	表面純白	0
比較例 1	400-1000	表面純白	30
比較例 2	400 保持	表面純白	70

表 1 より、実施例 1 では金属リチウムの残留率が 5 %、実施例 2 では、金属リチウムの残留率が 0 % であり、金属リチウムから硫化リチウムへの反応が高い効率で行われているのに対し、比較例 1 では金属リチウムの残留率が 30 %、比較例 2 では、金属リチウムの残留率が 70 % もあり、反応の効率が極めて悪いことが分かる。

【0023】

【発明の効果】このように、本発明によれば、低温域で金属リチウムと硫黄蒸気あるいは硫化水素とを反応させ

て金属リチウム上に硫化リチウムを生成させるので、反応の制御が容易であり、高温域で未反応の金属リチウムを既に生成している硫化リチウムに拡散、浸透させた後再び低温域で金属リチウムと硫黄蒸気あるいは硫化水素とを反応させて硫化リチウムを生成させるので、金属リチウムを硫化水素や硫黄蒸気と高い効率で反応させることができ、高純度の硫化リチウムを製造することができる。